

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**CONTINUOUS ZINC COATING TREATMENT FOR ALUMINUM STRIP**

**Patent number:** JP5106059  
**Publication date:** 1993-04-27  
**Inventor:** HASEGAWA YOSHIBUMI; others: 04  
**Applicant:** SUMITOMO LIGHT METAL IND LTD  
**Classification:**  
- **international:** C23C22/66; C23C22/78  
- **europen:**  
**Application number:** JP19910214399 19910730  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP5106059**

**PURPOSE:** To form a zinc film having good adhesion without powdering by pickling the surface of a strip, then supplying the spray of an alkaline treating agent thereto to make zincate treatment and to form the zinc film, then taking up the strip after washing and drying.

**CONSTITUTION:** While the coil of the aluminum (alloy) strip is unwound, the coil is pickled by using 3 to 5% sulfuric acid kept at 50 to 70 deg.C and thereafter, the treating agent of 10 to 50 deg.C consisting of 20 to 200g/l NaOH and 2 to 20g/l ZnO is sprayed thereto at 0.3 to 2kg/cm<sup>2</sup> to form 0.2 to 1.5g/m<sup>2</sup> zinc film. The strip is taken up after washing and drying. The effect as the pretreatment of the zinc phosphate treatment is not exhibited if the amt. of the zinc film is too small. The corrosion resistance of the coating degrades and the zinc film is liable to bulge if the amt. is too large. The zinc film has the excellent adhesion and is free from powdering, the continuous treatment by the band-shaped aluminum coil is possible.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-106059

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> C 23 C 22/66 22/78	識別記号 8520-4K 8520-4K	府内整理番号 F I	技術表示箇所
---	----------------------------	---------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21)出願番号 特願平3-214399	(71)出願人 住友軽金属工業株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22)出願日 平成3年(1991)7月30日	(72)発明者 長谷川 義文 愛知県名古屋市港区千年三丁目1番12号 住友軽金属工業株式会社技術研究所内
	(72)発明者 小山 高弘 愛知県名古屋市港区千年三丁目1番12号 住友軽金属工業株式会社技術研究所内
	(72)発明者 竹田 委千央 愛知県名古屋市港区千年三丁目1番12号 住友軽金属工業株式会社技術研究所内
	(74)代理人 弁理士 高畠 正也 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルミニウム帯板の連続亜鉛被覆処理方法

(57)【要約】

【構成】 アルミニウムまたはアルミニウム合金帯板コイルを巻き戻しながら、該帯板表面を酸洗し、ついで酸洗した帯板表面にアルカリ系処理剤のスプレーを供給することによりジンケート処理を施して亜鉛皮膜を形成する。皮膜形成後の帯板は水洗、乾燥し、コイルに巻き取る。

【効果】 密着性に優れ、燐酸亜鉛処理の前処理に適する。自動車外板用アルミニウム帯板の連続亜鉛被覆処理として好適である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムまたはアルミニウム合金帯板コイルを巻戻しながら、該帯板表面を酸洗し、ついで酸洗した帯板表面にアルカリ系処理剤のスプレーを供給することによりジンケート処理して亜鉛皮膜を形成し、水洗乾燥後巻取ることを特徴とするアルミニウム帯板の連続亜鉛被覆処理方法。

【請求項2】 ジンケート処理におけるスプレー圧力が0.3～2kg/cm<sup>2</sup>であり、0.2～1.5g/m<sup>2</sup>の亜鉛皮膜を形成する請求項1記載のアルミニウム帯板の連続亜鉛被覆処理方法。

【請求項3】 酸洗に50～70℃の3～5%硫酸を使用し、ジンケート処理にNaOH 20～200g/l、ZnO 2～20g/l からなる10～50℃の処理剤を使用する請求項1記載のアルミニウム帯板の連続亜鉛被覆処理方法。

【請求項4】 アルミニウム合金がAl-Mg系合金またはAl-Mg-Si系合金である請求項1記載のアルミニウム帯板の連続亜鉛被覆処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルミニウム帯板の連続亜鉛被覆処理方法、詳しくは自動車外板用アルミニウム板の塗装耐食性を改善するために行われる磷酸亜鉛処理の前処理として、アルミニウム帯板コイルを用いて亜鉛被覆を連続しておこなうアルミニウム帯板の連続亜鉛被覆方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、軽量化の観点からアルミニウム板（アルミニウム合金板を含む）が自動車用外板として注目されている。自動車外板用アルミニウム板についても、従来使用されている鋼板と同様塗装が必要とされ、塗装耐食性の改善のため塗装前処理として磷酸亜鉛処理およびクロム酸クロメート処理が実用化されている。

【0003】 このうち磷酸亜鉛処理は、とくにアルミニウム板の塗装前処理として優れていることが基本的には知られているが、磷酸亜鉛処理は元々鋼板あるいは表面処理鋼板を対象として開発された処理技術であるため、アルミニウムに適用した場合には、品質上種々の問題がある。

【0004】 この問題点を解消し、アルミニウム板に対する磷酸亜鉛処理性を向上させるために、予めアルミニウム板に亜鉛被覆を行う方法が提案されている。（特開昭61-157693号公報、同63-153262号公報、同63-166964号公報）。これらの方法によってアルミニウム板表面に形成される亜鉛被覆は、磷酸亜鉛の化成性を改善し、Al<sup>3+</sup>の溶出を抑制するものである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前記の亜鉛被覆をおこなうにはジンケート処理が最も簡単な方法であるが、ジンケート処理はバッチ方式の浸漬による小規模処理が中

心であり、生産性の高い大量処理技術は確立されていないのが現状である。しかし、自動車外板を対象とする場合には、表面処理についても優れた量産技術の確立が要求される。

【0006】 本発明は、上記の観点から量産性の高い表面処理技術を開発するためになされたもので、その目的は、とくに自動車外板用アルミニウム板の塗装耐食性を改善するために行われる磷酸亜鉛処理の前処理として、アルミニウム帯板コイルを用いて亜鉛被覆を連続して施すことができるアルミニウム帯板の連続亜鉛被覆方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するための本発明によるアルミニウム帯板の連続亜鉛被覆方法は、アルミニウムまたはアルミニウム合金帯板コイルを巻戻しながら、該帯板表面を酸洗し、ついで酸洗した帯板表面にアルカリ系処理剤のスプレーを供給することによりジンケート処理して亜鉛皮膜を形成し、水洗乾燥後巻取ることを構成上の特徴とする。

【0008】 素材となるアルミニウム帯板またはアルミニウム合金帯板は、コイル形状で使用する。自動車外板用アルミニウム合金としては、主要合金成分としてMg 4～5%を含むAl-Mg系合金、Mg 0.2～0.6%、Si 1.0～1.5%を含むAl-Mg-Si系合金などが適用される。

【0009】 アルミニウムは一般に強固な酸化皮膜に覆われており、とくにMgを含むアルミニウム合金の場合は製造過程における加熱処理でMgに富む酸化皮膜が形成される。ジンケート処理の良否はこれら酸化皮膜の影響を受け易いため、酸化皮膜を除去しておくことが必要である。酸化皮膜を除去するにはスプレー方式による酸洗が最も好ましく、硫酸、硝酸、磷酸その他の酸を使用することができる。使用する酸の種類、濃度、温度、処理時間等は処理する材質に応じて適宜に選定する。

【0010】 代表的な酸洗処理の条件は、次のとおりである。

酸 : 3～5%硫酸

温度 : 50～70℃

時間 : 10秒

40 処理方式: スプレー

酸洗後の水洗、液切りは十分におこなう必要があるが、次工程に至るまでの間アルミニウム帯板表面を乾燥させないことが望ましい。なお、アルカリ洗は処理むらが発生し易いため好ましくない。

【0011】 次工程のジンケート処理は、移送されるアルミニウム帯板表面にアルカリ系処理剤をスプレー方式で供給することによりおこなわれる。基本的な処理液組成は、NaOH、ZnO、キレート剤等により構成される。この場合、析出する亜鉛皮膜を緻密化するためにFe<sup>2+</sup>を添加しても差し支えない。

3

【0012】代表的なジンケート処理条件は、次のとおりである。

液組成 : NaOH 20~200g/l, ZnO 2~20g/l

温度 : 10~50°C

時間 : 3~30秒

スプレー処理: 壓力 0.3~2kg/cm<sup>2</sup>、バターンは梢円形もしくは円形

亜鉛皮膜量 : 0.3~1.5g/m<sup>2</sup>

【0013】上記の条件において、亜鉛皮膜量が少なすぎるすると燐酸亜鉛処理の前処理としての効果が発揮できず、多過ぎると塗装耐食性が低下して膨れが発生し易くなる。したがって、亜鉛皮膜量は 0.2~1.5g/m<sup>2</sup> の範囲が適正である。また、スプレー圧力が大き過ぎると処理液の飛散が多くなり、スポット状の不均一が生じ易い。スプレーバターンは過不足なく正しくオーバーラップしてスプレーの隙間が無い状態が望ましい。

【0014】アルミニウム帯板のジンケート処理を従来の浸漬方式により行った場合には、亜鉛皮膜の密着性が悪いためパウダリングが生じ易く、アルミニウム帯板の移送ロールに皮膜のパウダーが付着し不都合を生じる。

【0015】ジンケート処理後の水洗は十分におこなう。水洗の効果を高め、乾燥を速めるために、適宜湯洗を併用してもよい。乾燥後、アルミニウム帯板はコイルに巻き取られ、後工程に応じて塗油、矯正、スリッティング、切断などの処理が施される。

【0016】

【作用】ジンケート処理は置換反応であり、Alが溶解され、亜鉛が析出する。置換反応で密着性の良好な皮膜を生成するためには、反応種の拡散過程が重要であるが、スプレー方式を適用すると拡散層で生成するルーズな皮膜がスプレーの機械的作用を介して速やかに系外に除去され、皮膜として残らなくなる。従って、スプレー方式では拡散層が薄くなり、コンパクトで密着性の優れ

4

た層のみが皮膜として存在することとなる。

【0017】図1にスプレー方式によりジンケート処理したAl-4.5%Mg-0.35%Cu合金板表面の電子顕微鏡(SEM)写真を示す。図1によれば、ジンケート皮膜が強固な結晶形を呈していることが明瞭に認められる。一方、浸漬方式では拡散層が厚く、図2の電子顕微鏡写真(浸漬法によりジンケート処理したAl-4.5%Mg-0.35%Cu合金板の表面)に示すように、析出皮膜がルーズに積み重なってしまうため、密着性が乏しく、パウダリングが生じ易いものとなる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。

【0019】実施例1~4、比較例1~4

表1に示す組成のアルミニウム合金板(寸法:幅70mm、厚さ1mm)を試料とし、試験用連続表面処理設備を使用して亜鉛皮膜をおこなった。

【0020】

【表1】

合金板	組成(重量%)			
	Si	Mg	Cu	Al
A	—	4.5	0.3	残
B	1.2	0.5	—	残

【0021】試験条件を表2に示す。なお、合金Aについては軟化材(O材)、合金BについてはT4に調質したものを使用した。

【0022】

【表2】

例 No.	実施例			比較例			実施例 4
	1	2	3	1	2	3	
材質	合金板A						合金板B
前洗浄	酸洗				アルカリ洗	酸洗	
ジンケート処理	処理方式	スプレー		浸漬	スプレー		
	温度(℃)	40					
	時間(秒)	5	10	30	5	10	5
	スプレー圧力(kg/cm <sup>2</sup> )	1			—	1	
	スプレーノズル形状 (スプレーパターン)	楕円型 隙間無し	楕円型 隙間有り	楕円型 隙間無し	—	楕円型 隙間無し	

## (注1) 前洗浄

酸洗 : 5%硫酸、60℃、5秒、スプレー方式

アルカリ洗 : アルカリ系脱脂剤(市販)、50℃、5秒、スプレー方式

## (注2) ジンケート処理

前処理後十分に水洗しロール被切り後、乾燥する前にジンケート処理を行った。

処理液 : NaOH 100g/l、ZnO 15g/l

処理時間 : 10秒の試料および30秒の試料は、5秒の試料に比べ前洗浄の時間も  
それぞれ2倍および6倍となる。

【0023】表2に示す試験条件により作製した各試験材について形成された亜鉛皮膜の密着性、パウダリング性を調べた。評価方法は、試験材をエリクセン試験機で5mm押し出し、スコッチテープ #610で剥離状況を調べ、テープに付着するパウダーの状況を観察することによりおこなった。その評価結果を表3に示した。なお、密着性の評価結果は次の基準によって表示した。

○: 剥離無し、パウダリング無し

△: 一部剥離、パウダリング有り

×: 全面剥離、パウダリング有り

【0024】つぎに、亜鉛皮膜を形成した各試験材を脱

脂後、市販の磷酸亜鉛処理剤(日本パーカライジング

(株)製“パルボンドL-3020”)を用い、浸漬処理によ

り磷酸亜鉛皮膜を形成した。さらにその表面に市販の自動車外板用塗料を使用し、常法によりカチオン電着塗装、中塗り塗装および上塗り塗装を順次施して厚み90μmの塗膜を形成した。この塗膜の塗装耐食性を調べるために、対角線上に試験材のアルミニウム合金素材に達するクロスカットを施した後、SST 6時間-乾燥50℃×8時間→50℃恒温、80%恒温10時間→冷風乾燥1時間を1サイクルとして60サイクルの耐食試験をおこない、膨れの発生状況を観察した。その評価結果を表3に併載した。なお、この塗装耐食性の評価結果は次の基準で表示した。

○: 膨れ無し

△: 一部膨れ

×：全面膨れ

【0025】

【表3】

例	皮膜量 (g/m <sup>2</sup> )	亜鉛皮膜 の密着性	塗装 耐食性
実施例1	0.4	○	○
〃2	0.4	○	○
〃3	0.6	○	○
比較例1	2.0	△	×
〃2	0.4	×	△
〃3	0.6	×	△
〃4	0.4	×	△
実施例4	0.4	○	○

【0026】表3の結果から、本発明により亜鉛皮膜を形成した試験材はいずれも亜鉛皮膜の密着性が良く、優

れた塗装耐食性を示した。これに対し、ジンケート処理を浸漬方式によりおこなった比較例2、3の試験材は亜鉛皮膜の密着性が悪く、塗装耐食性が劣っている。前洗浄を酸洗によらずアルカリ洗でおこなった比較例4の試験材も耐食試験で一部膨れが生じた。また、亜鉛皮膜量が多過ぎる比較例1も良好な結果を示していない。

【0027】

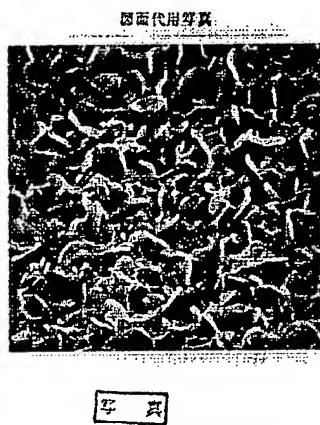
【発明の効果】以上のとおり、本発明により形成される亜鉛皮膜が密着性に優れ、パウダリングがないので、アルミニウム帯板コイルによる連続処理が可能となる。したがって、自動車外板用アルミニウム板の量産技術の確立が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により形成した亜鉛皮膜の金属組織を示した電子顕微鏡写真である。

【図2】比較として浸漬方式により形成した亜鉛皮膜の金属組織を示した電子顕微鏡写真である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 博

愛知県名古屋市港区千年三丁目1番12号  
住友軽金属工業株式会社名古屋製造所内

(72)発明者 高橋 明

愛知県名古屋市港区千年三丁目1番12号  
住友軽金属工業株式会社名古屋製造所内